

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-215348

(43)Date of publication of application : 20.09.1991

(51)Int.Cl. C04B 35/16

(21)Application number : 02-006477 (71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 17.01.1990 (72)Inventor : MORI TOSHIYUKI

HOSHINO HIROKUNI

YAMAMURA HIROSHI

MITAMURA TAKASHI

KOBAYASHI HIDEHIKO

(54) SINTERED MATERIAL OF ZIRCON AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sintered material of Zr having excellent mechanical characteristics at high temperature, high density, high strength and fine structure by preparing a sintered material of zircon having specific Zr content, content of impurities, bulk density and average particle diameter.

CONSTITUTION: A sintered material of zirconia having $\geq 98\text{wt.\%}$ Zr content, $\leq 0.44\text{wt.\%}$ calculated as simple substance of elemental content of metal impurities except Zr and Si, $\geq 4.55\text{g/cm}^3$ bulk density and $\leq 5\mu\text{m}$ average particle diameter is used as a sintered material of Zr useful as a high temperature structural material. This sintered material is obtained by molding crystalline Zr powder having substantially 1 atomic ratio of Zr/Si, $\geq 80\text{wt.\%}$ Zr content, $\leq 0.44\text{wt.\%}$ calculated as elemental content of metal impurities except Zr and Si and $\leq 2.0\mu\text{m}$ average particle diameter and burning at $1,000\text{-}1,700^\circ\text{C}$ for ≥ 30 minutes and preferably for ≤ 10 hours.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-215348

⑤ Int.Cl.⁵
C 04 B 35/16

識別記号
B

府内整理番号
8924-4G

⑬ 公開 平成3年(1991)9月20日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ジルコン焼結体及びその製造方法

⑮ 特願 平2-6477
⑯ 出願 平2(1990)1月17日

⑰ 発明者 森 利之 神奈川県横浜市緑区十日市場町906-12
⑰ 発明者 星野 浩邦 神奈川県横浜市神奈川区浦島丘9
⑰ 発明者 山村 博 神奈川県横浜市緑区つつじが丘2-2
⑰ 発明者 三田村 孝 埼玉県浦和市常盤8-2-11
⑰ 発明者 小林 秀彦 埼玉県北足立郡吹上町三町免70-1
⑰ 出願人 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地

明細書

1 発明の名称

ジルコン焼結体及びその製造方法

2 特許請求の範囲

(1) ジルコン含有量 98wt%以上

ジルコニウムおよびシリコン以外の金属不純物の元素単体換算含有量 0.44wt%以下
かさ密度 4.55g/cm³以上

平均粒径 5μm 以下

であることを特徴とする、ジルコン焼結体。

(2) Zr/Si 原子比 實質上1

ジルコン含有量 80wt%以上
ジルコニウムおよびシリコン以外の金属不純物の元素単体換算含有量 0.44wt%以下
平均粒径 2.0μm 以下

の結晶質ジルコン粉末を成形し、1600~1700℃の温度範囲で30分以上焼成することを特徴とする、ジルコン焼結体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高温構造材料として有用なジルコン焼結体およびその製造法に関するものである。

[従来の技術]

ジルコン焼結体の製造法としては、以下の方が提案されている。

(1) チタニアを添加して緻密なジルコン焼結体を作製する方法 (新材料シリーズ「ジルコン」p.149~217、宗宮重行編 内田老鶴園(1989))。

(2) 水ガラスの水溶液またはコロイダルシリカとジルコニウム塩水溶液とを出発原料としてえられたジルコニアとシリカとの混合粉末を成形し、焼成し、該焼成においてジルコン化と焼結とを進行させる方法 (特開昭63-195167号公報、特開昭63-248788号公報)

しかし、(1) の方法により得られた焼結体は、チタニアが粒界にガラス相を形成して、また、

(2) の方法により得られた焼結体は、焼結体中に未反応のジルコニアやシリカが残存しやすいうえに、得られた焼結体の粒径も極めて不均一になりやすく、いずれの焼結体も高温、たとえば、1400℃における機械的強度が著しく低いという欠点を有する。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、上記問題の解決、すなわち、1400℃における高温における機械的特性に優れた、かつ高密度、高強度かつ微細構造を有するジルコン焼結体およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

[課題を解決するための手段および作用]

本発明は、

(1) ジルコン含有量	98wt%以上
ジルコニウムおよびシリコン以外の金属不純物の元素単体換算含有量	0.44wt%以下
かさ密度	4.55g/cm ³ 以上
平均粒径	5μm以下

である、ジルコン焼結体、ならびに

(2) Zr/Si 原子比	実質上 1
ジルコン含有量	80wt%以上
ジルコニウムおよびシリコン以外の金属不純物の元素単体換算含有量	0.44wt%以下
平均粒径	2.0μm以下

の結晶質ジルコン粉末を成形し、1600～1700℃の温度範囲で30分以上焼成することからなる、ジルコン焼結体の製造方法を要旨とするものである。

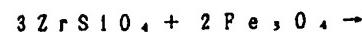
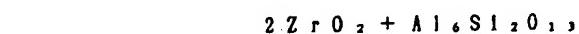
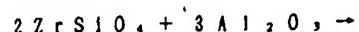
以下、本発明を詳細に説明する。

通常の原料によって製造されるジルコン焼結体の中の不純物は、大半がジルコニアおよびシリカすなわち金属としてはジルコニウムおよびシリコンであり、それ以外ではチタン、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウムおよび鉄が主たるものである。これらがジルコン焼結体の特性を左右し、その他の不純物は通常その特性に影響するほど含まれていない。

ジルコニアは、ジルコン焼結体中の粒界に存在し、これが微細組織内における欠陥となり、

高温におけるジルコン焼結体の機械的性質を著しく低下させてしまう。また、ジルコニアは、ジルコンよりも熱膨張係数が大きく、それによって焼結体の熱膨張係数を大きくし、高温構造材料として必要な熱衝撃抵抗性を低下させる。いっぽう、シリカもジルコン焼結体中の粒界に存在し、1000℃以上の高温においてこのシリカ相が軟化し、機械的強度を低下させることとなる。ジルコニアおよびシリカの合計含有量を2wt%以下とすることにより、ジルコン焼結体へのこれらの作用を実用上問題ないものとすることができる。

ジルコン焼結体中のジルコニウムおよびシリコン以外の金属不純物は、元素単体換算含有量0.44wt%以下でなければならない。それらは、ジルコンとの下式などの反応による低融点生成物として存在してジルコン焼結体の高温における機械的強度を低いものとするからである。



また、焼結体の粒径は5μm以下、かつそのかさ密度は4.55g/cm³以上でなければならず、いずれの条件をはずれても、焼結体は十分な機械的強度を有するものとならない。

この本発明の焼結体をうるために焼結に供する粉末原料中のジルコニアおよびシリカ以外の金属不純物も、当然、元素単体換算含有量0.44wt%以下でなければならない。しかし、ジルコニアとシリカとは、焼成の際にジルコン化反応を起こすので、該原料粉末中にはそれらを合計20wt%まで含ませうる。ただし、その比率は、当然実質上化学量論量比であるZr/Si原子比1でなければならない。すなわち、Zr/Si原子比実質上1、ジルコン含有量80wt%以上かつジルコニウムおよびシリコン以外の金属不純物の元素単体換算含有量0.44wt%以下の原料を焼成することにより、ジルコン含有量98wt%以上のジ

ルコン焼結体をうることができ。また、この原料粉末の平均粒径は、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下でなければならない。本発明方法では下記のとおり比較的高い温度で焼結するが、高純度の原料粉末を使用するからであろう、このように粒径を小さくしなければ、緻密なすなわちかさ密度 4.55 g/cm^3 以上の焼結体をうるのが困難である。

焼結温度は、 $1800\sim1700\text{ }^\circ\text{C}$ でなければならない。本発明方法では、上記のとおり高純度の原料粉末を使用するからであろう、このように高い温度にしなければ焼結が進行せず、緻密な焼結体がえられない。本発明方法は、このように高い温度で焼成する点に特徴がある。すなわち、このように高い温度で焼成することによって高かさ密度のしたがって機械的強度の高い焼結体となる。いっぽう、金属不純物含有量の大きい原料粉末を使用する場合は、高温強度の低い焼結体となるだけでなく、このように高い温度で焼成するとジルコンが分解するので、より低い温度で焼成しなければならず、それによってか

き密度の低い焼結体しかえられない。しかし、その温度を $1700\text{ }^\circ\text{C}$ をこえるほどに高くすると、本発明のように高純度の原料粉末を使用する場合も、ジルコンが分解し、ジルコニアやシリカが粒界に析出し、高温における機械的性質の低い焼結体となる。焼結を進行させ十分な緻密化を達成するためにその時間を30分以上としなければならない。もっとも、焼結時間は、長すぎても粒成長が進んで機械的強度を低下させる危険性があるので、10時間以下が好ましい。

常圧焼結で十分優れた焼結体がえられるが、ホットプレスやH.I.P. 焼結を行なえばさらに優れた機械的性質を有する焼結体を作製することができる。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明焼結体は、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ のような高温においても高強度であり、かつ、高耐熱衝撃性を有し、本発明方法によれば、容易にこのようなジルコン焼結体を作製することができる。

[実施例]

ジルコニアゾル（日産化学社製、濃度 20 wt\% ）とシリカゾル（日産化学社製、濃度 20 wt\% ）とを秤量誤差範囲内で Si/Zr 原子比が1となるように混合し、1規定のアンモニア水溶液によってこの混合溶液のpHを5に調整し、12時間攪拌し、エバボレーターを用いて乾燥し、えられた粉末に結晶質ジルコンを 1.0 wt\% 添加し、この混合粉末をジルコニアボールを用いて、エタノール中ボールミルにより24時間混合し、えられた混合粉末をエバボレーターを用いて乾燥し、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ において大気中で焼成することにより高純度ジルコン微粉末をえた。

また、上記高純度ジルコン微粉末にこれ100重量部あたりジルコニア粉末（東ソー（株）社製）を1.5重量部（比較例4）および18.0重量部（比較例5）それぞれ添加した混合粉末を作製した。ジルコンサンド微粉末（オーストラリア産）をも用意した（比較例6）。

上記各微粉末を 500 kg/cm^2 の圧力のもとに金

型成形した後、 2 ton/cm^2 の圧力のもとにラバープレスを施して成形体をえ、焼成した。

ジルコン含有率は、粉末X線回折試験による、 $2\theta = 28\sim32^\circ$ におけるジルコンの(200)、単斜晶ジルコニアの(111)および(111)ならびに正方晶ジルコニアの(101)の4本のピークの面積比より次式により算出した。

$$\frac{I(200)}{I(200) + I(111) + I(111) + I(101)}$$

(IはX線強度を表し、()内の数字は面指数を表す)

金属不純物の分析は、化学分析により行なった。

高純度ジルコン微粉末の粒径は、走査型電子顕微鏡を用いて調べた。焼結体の粒径は、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ においてサーマルエッティングをしたのち走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

機械的強度は、三点曲げ試験（JIS R 1601）により行い；熱衝撃抵抗値の測定は、所定温度から $20\text{ }^\circ\text{C}$ の水中への投下試験を行った後、三点

曲げ試験をおこない、強度低下の発生しない温度をもって熱衝撃抵抗値とした。

上記の条件以外の条件及び上記の測定結果を下表に示す。

表 1

実 施 例 番 号	ジルコン粉末				焼結条件		焼結体			焼結体物性				
	ジル コン 含有 量 (wt%)	Zr/Si 原子 比	金屬 不純 物含 有量 (wt%)	平均 粒径 (μm)	温度 (℃)	時間 (hr)	ジル コン 含有 量 (wt%)	かさ 密度 (g/cm³)	平均 粒径 (μm)	室温 強度 (MPa)	1400 ℃強 度 (MPa)	硬度 (GPa)	破壊 韌性 (MPa·m)	熱衝 撃抵抗 値 (℃)
1	95.0	1.00	0.24	0.5	1650	2	100	4.55	4.8	318	310	15.2	2.8	300
2	95.0	1.00	0.25	0.5	1680	2	100	4.59	4.5	335	340	15.2	2.8	300
3	95.0	1.00	0.25	0.5	1650	2	98	4.58	3.8	410	408	15.1	2.7	300
4	95.0	1.00	0.25	0.5	1680	2	98	4.60	4.5	360	358	15.1	2.8	300
5	95.0	1.00	0.24	0.5	1650	6	100	4.60	4.5	400	400	15.2	2.7	300
6	95.0	1.00	0.25	0.5	1680	6	100	4.60	4.7	405	406	15.2	2.8	300
7	95.0	1.00	0.24	0.5	1630	6	100	4.58	4.1	351	350	15.2	2.8	300
8	93.8	1.00	0.24	1.2	1680	2	100	4.57	4.7	381	383	15.1	2.7	300

BEST AVAILABLE COPY

表 2

比 較 例 番 号	ジルコニア粉末				焼結条件		焼結体			焼結体物性				
	ジル コン 含有 量 (wt%)	Zr/Si 原子 比	金屬 不純 物含 有量 (wt%)	平均 粒径 (μm)	温度 (℃)	時間 (hr)	ジル コン 含有 量 (wt%)	かさ 密度 (g/cm³)	平均 粒径 (μm)	室温 強度 (MPa)	1400 ℃強 度 (MPa)	硬度 (GPa)	破壊 靭性 (MPa·m)	熱衝 撃抵 抗値 (℃)
1	95.0	1.00	0.25	0.5	1550	2	100	4.30	4.1	203	200	14.0	2.7	300
2	95.0	1.00	0.25	0.5	1600	0.1	100	4.40	4.3	195	190	14.5	2.8	300
3	95.0	1.00	0.25	0.5	1800	2	88	4.00	10.0	120	95	15.0	2.7	250
4	95.0	1.02	0.24	0.5	1680	2	90	4.50	4.5	301	195	15.1	2.7	250
5	95.0	1.27	0.24	0.5	1650	2	70	4.48	7.5	251	80	14.0	2.8	200
6	94.3	1.00	0.86	1.8	1650	10	90	4.30	15.8	190	48	18.0	2.0	250
7	95.0	1.00	0.25	2.5	1650	10	89	4.40	8.7	193	186	14.2	2.8	300
8	60.0	1.00	0.25	0.5	1650	2	95	4.48	6.7	200	190	14.0	2.8	300